

Фотоизомеризация хелатных дикарбонильных комплексов цимантрена

Келбышева Е.С.,* Лойм Н.М., Езерницкая М.Г., Стрелкова Т.В., Борисов Ю.А.

ИНЭОС РАН, ул. Вавилова д.28, Москва. Факс: 499 135 5085; тел: 499 135 9200; E-mail: loim@ineos.ac.ru

С целью создания фотохромных металлоорганических систем была синтезирована серия монозамещенных бифункциональных производных цимантрена, содержащих карбаматную, амидную, аллильную группу и/или пиридиновый остаток и изучено их фотохимическое поведение с помощью методов ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопий. Практически во всех случаях при облучении образуются по два стабильных хелатных дикарбонильных комплекса, которые в ходе дальнейшего облучения или темновых процессов способны изомеризоваться друг в друга, или в закрытой системе в присутствии CO в исходный трикарбонильный комплекс.

Введение

В последнее время значительно возрос интерес к полулабильным комплексам, содержащим фрагменты, способные к координации с атомом марганца в молекуле цимантрена и таким образом способны образовывать металлоорганические фотохромные системы за счет обратимых внутри- или межмолекулярных процессов лигандного обмена и изомеризации связей хелатирующих лигандов с атомом металла¹⁻³.

С целью поиска новых соединений, обладающих фотохромными свойствами, в данной работе впервые получены монозамещенные бифункциональные производные цимантрена **1-7** (рис. 1) и изучено их фотохимическое поведение.

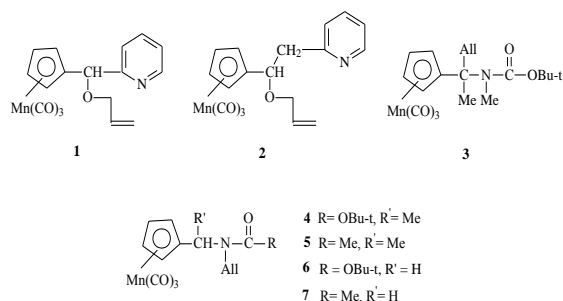


Рис. 1

Результаты и обсуждение

Соединения **1** и **2** были получены металлизацией цимантрена и α-пиколина n-BuLi и последующим взаимодействием их литийорганических производных с 2-формилпиридином и цимантренкарбальдегидом, соответственно, и алкилированием образующихся вторичных цимантренилкарбинолов аллилбромидом. Синтез **3** осуществлен металлизацией N-BOC-N-метил-1-аминоэтилцимантрена n-BuLi при – 70 °C в ТГФ и гашением литиевого производного аллилбромидом. Соединения **4-7** получены алкилированием соответствующих ацетамидов и трет-бутилкарбаматов аминометил- и 1-аминоэтилцимантронов аллилбромидом в присутствии NaH в DMF. Все соединения были

охарактеризованы элементным анализом и спектральными методами (см. экспер. часть).

Фотолиз раствора **1** в гексане или бензоле завершается образованием главным образом хелатного комплекса (**8**) со связью Mn-пиридин, тогда как выход олефинового изомера **9** не превышает 14%. При этом мониторинг этой реакции с помощью ИК- и ¹H-ЯМР-спектров показывает, что на всех стадиях облучения соотношение **8** : **9** остается постоянным и равно 1 : 0.16 (схема 1).

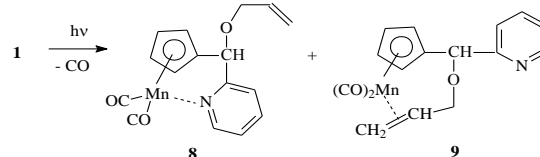


Схема 1

Увеличение числа связей между Cr-кольцом и атомом азота пиридинового цикла с трех в **1** до четырех в **2** существенно изменяет картину фотолиза последнего. По данным ИК- и ¹H-ЯМР-спектров на начальных стадиях фотореакции (до 60-70% конверсии **2**) в гексане, бензоле или ТГФ одновременно возникают изомерные хелаты **10** и **11** с соотношением 1:2, соответственно. В ходе фотореакции хелат **10** образуется как из трикарбонильного комплекса **2**, так и за счет фотоизомеризации хелата **11**. Действительно, облучение смеси **10** и **11** после полного исчезновения трикарбонильного комплекса **2** сопровождается существенным накоплением **10** и симбатным уменьшением количества **11**. Выдерживание образующейся при этом смеси хелатов **10** и **11** с соотношением 1.5:1 в темноте в течение 12-48 часов приводит к медленной обратной термической изомеризации дикарбонилпиридинового комплекса **10** в термодинамически более стабильный олефиновый хелат **11**. Таким образом изомерные хелаты **10** и **11** являются компонентами обратимой фотохромной системы. Темновая реакция смеси хелатов в закрытой системе приводит также к одновременному образованию исходного комплекса **2**.

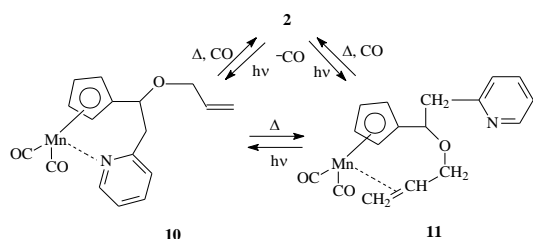


Схема 2

Недавно нами было показано⁴, что фотолиз трет-бутилкарбаматов первичных и вторичных 1-аминоалкилцимантренов приводит к получению термодинамически стабильных в растворах дикарбонильных хелатных комплексов, которые в закрытой системе образуют обратимую фотохромную пару с соответствующим исходным трикарбонильным соединением. Действительно фотолиз в бензоле или гексane карбамата **3**, содержащего аллильную группу у атома C1 заместителя, протекает с преимущественным образованием карбаматного хелата **12**. Однако, в темновых условиях **12** медленно в течение 3-4 часов полностью изомеризуется в термодинамически более стабильный олефиновый хелат **13**, а в закрытой системе параллельно взаимодействует с окисью углерода и переходит в исходный трикарбонильный комплекс **3** (схема 3).

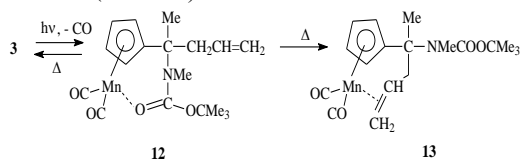


Схема 3

Иная ситуация наблюдается при фотолизе N-аллилкарбамата **4**, в котором число связей между Cr-кольцом и аллильной группой увеличено от двух в **3** до трех. Облучение **4** в бензоле или гексane приводит к одновременному образованию как карбаматного **14**, так и олефинового **15** дикарбонильных хелатов в соотношении 1:2, соответственно. Однако в темновых условиях уже в процессе регистрации ИК, ¹H-ЯМР и УФ-вид. спектров наблюдается изомеризация **14** в термодинамически более стабильный хелат **15**. Проведение этой реакции в закрытой системе без удаления окиси углерода образование исходного трикарбонильного комплекса **4** из обоих хелатов практически не наблюдается. Облучение Hg-лампой раствора **15** приводит к падению интенсивности его частот ν-колебаний СО-лигандов при 1975 и 1915 см⁻¹ и появлению полос при 1945 и 1869 см⁻¹, отвечающих СО-лигандам вновь образующегося хелата **14**, который в темновых условиях снова переходит в **15**. Следовательно, дикарбонильные хелаты **14** (λ_{max} 516 nm) и **15** (λ_{max} 350 nm) образуют обратимую фотохромную систему за счет изомеризации связи между различными донорными группами бифункционального заместителя с атомом марганца (схема 4).

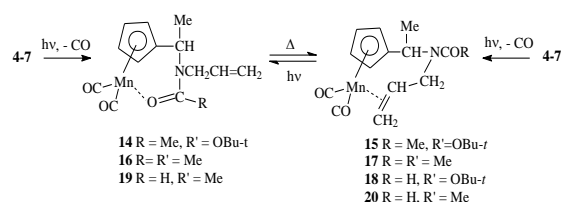


Схема 4.

Близкая ситуация наблюдается при фотолизе N-аллиламида **5** (схема 4). Однако замена трет-бутоксиды в **4** на менее объемный метил в **5** делает амидный хелат **16** более стабильным, чем хелат **17**. В результате при облучении **5** преимущественно образуется **16** с λ_{max} 509 nm, который затем в течение 30 мин полностью термически изомеризуется в олефиновый хелат **17** с λ_{max} 331 nm. Фотолиз последнего снова приводит к образованию дикарбонильного хелата **16**. То есть между хелатами **17** и **16** также имеет место фотохромное превращение. В закрытой системе без удаления окиси углерода хелат **16** наряду с изомеризацией в **17** частично переходит в исходный трикарбонильный комплекс **5**.

Облучение ахирального карбамата **6** в гексane, бензоле или ТГФ приводит к получению только олефинового хелата **18**, который в условиях эксперимента оказался термо- и фотостабильным. Влияние метильной группы наблюдается и при фотолизе ахирального амида **7**, облучение которого в гексane, в отличие от случая с аллиламидом **5**, приводит к исключительному образованию олефинового хелата **20**. Однако при облучении растворов **7** в бензоле или ТГФ, по-видимому, за счет стабилизации промежуточного нехелатированного дикарбонильного комплекса, продуктами реакции являются оба хелата: **20** и амидный изомер **19**. Более того на первых стадиях реакции (до 20-30% конверсии трикарбонильного комплекса) и температуре реакционной смеси 10 °С изомер **19** является основным кинетическим продуктом, который в течение нескольких минут термически изомеризуется в **20**. Облучение раствора **20** в бензоле (λ_{max} 334 nm) сопровождается его изомеризацией в хелат **19** и образованием красно-малиновой окраски раствора с λ_{max} 517 nm, который в темновом процессе переходит в исходный хелат. Т.е. между хелатами **20** и **19** имеет место обратимое фотохромное превращение.

Экспериментальная часть

1-Аллилокси-1-(пирид-2-ил)-1-цимантренилметан (1). А. К раствору цимантрена (10 г, 49 ммоль) в абс. ТГФ (100 мл) в атмосфере аргона при -70 °С добавляли по каплям n-BuLi (1.6 М в гексane, 40 мл) и через 30 мин. гасили 2-пиридинкарбальдегидом (7.0 мл, 73.5 ммоль). Затем подняли температуру до 10 °С, вылили реакционную смесь в холодную воду (300 мл) и экстрагировали продукты CH₂Cl₂ (3x150 мл). Объединенные экстракты промывали водой (2x100 мл), брайном (100 мл) и сушили над Na₂SO₄. Выход 1-пирид-2-ил-1-цимантренилметанола (**22**) 4 г (33%). Т.пл. 92-93 °С (гексана). ¹H ЯМР-спектр

(ацетон- d_6): 4.81 (м, 1H, H-Cp), 4.89 (м, 1H, H-Cp), 5.12 (м, 1H, H-Cp), 5.21 (м, 1H, H-Cp), 5.57 (с, 1H, CH), 7.36 (дд, 1H, Py), 7.69 (д, 1H, Py), 7.88 (т, 1H, Py), 8.58 (д, 1H, Py).

В. К суспензии 60% NaH (0.6 г, 15 ммоль) в абс. ТГФ (100 мл) в аргоне при 0 °С и перемешивании добавили по каплям **22** (2 г, 6.4 ммоль) в абс. ТГФ (50 мл). После добавления суспензию перемешивали еще 15 мин и затем добавили через септу аллилбромид (1.0 мл, 11.1 ммоль) в 10 мл абс. ТГФ. Раствор доводили до комнатной температуры и перемешивали в течение 3 часов. Реакционную смесь нейтрализовали 10%-ным водным NH_4Cl (50 мл), слои разделили и водный слой экстрагировали этилацетатом (3x100 мл). Орг. слои объединили, мыли брайном (100 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель удалили в вакууме и продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 (гексан:э.а. 3:1). Выход **1** (масло) 1.0 г (45%). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 3.74 (дд, 1H, CH_2), 3.79 (м, 1H, H-Cp), 3.83 (дд, 1H, CH_2), 3.88 (м, 1H, H-Cp), 4.64 (м, 1H, H-Cp), 4.68 (м, 1H, H-Cp), 5.03 (дд, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.17 (с, 1H, OCH), 5.21 (дд, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.78 (ддд, 1H, $=\text{CH}$), 6.63 (дд, 1H, Py), 7.13 (ддд, 1H, Py), 7.38 (д, 1H, Py), 8.39 (д, 1H, Py). ИК (бензол, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2020, 1935. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 330; 230.

1-Аллилокси-2-пирид-2-ил-1-цимантренилэтан

(**2**). А. К раствору 2-пиколина (5 мл, 50 ммоль) в 100 мл абс. ТГФ при -70 °С в атмосфере аргона медленно добавляли $n\text{-BuLi}$ (1.6 М в гексане, 40 мл). Затем нагрели реакционную смесь до 0 °С, снова охладили до -30 °С и добавили по каплям цимантренкарбальдегид (11.6 г, 50 ммоль) в 20 мл абс. ТГФ. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной и гасили ее водой (300 мл). Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3x150 мл), орг. слои промывали водой (2x100 мл) и брайном (100 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель удалили в вакууме, и остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 (гексан:э.а. 5:1). Выход 1-гидрокси-1-(пирид-2-илметил)-1-цимантренилметана (**23**) 3.7 г (37%). Т. пл. 66-67 °С (гексан). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 2.66 (уш.д, 1H, CH_2), 2.77 (дд, 1H, CH_2), 3.92 (м, 1H, H-Cp), 3.95 (м, 1H, H-Cp), 4.46 (м, 1H, H-Cp), 4.58 (м, 1H, H-Cp), 5.94 (уш.д, 1H, OH), 6.48-6.55 (м, 2H, Py), 6.94 (т, 1H, Py), 8.08 (уш.д, 1H, Py).

В. Аллилирование **23** (2 г, 7.4 ммоль) проведено по методу получения **1** из **22**. Выход **2** (масло) 1.0 г (67%). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 2.91 (дд, 1H, CH_2Py), 3.07 (дд, 1H, CH_2Py), 3.79 (дм, 1H, OCH $_2$), 3.82 (м, 1H, H-Cp), 3.85 (м, 1H, H-Cp), 3.93 (дм, 1H, OCH $_2$), 4.09 (м, 1H, H-Cp), 4.47 (м, 1H, H-Cp), 4.58 (дд, 1H, CHO), 4.96 (дм, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.14 (дм, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.71 (ддт, 1H, $=\text{CH}$), 6.59 (дд, 1H, Py), 6.72 (д, 1H, Py), 6.99 (т, 1H, Py), 8.42 (уш.д, 1H, Py). ИК (гексан, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2005, 1945. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 333; 1063. **N-Вос-N-метил-1-аллил-1-цимантренилэтиламин (3)**. К раствору N-Вос-N-метил-1-цимантренилэтиламина⁴ (2 г, 5.9 ммоль) в ТГФ абс. (50 мл) при -70 °С под аргоном добавляли по каплям $n\text{-BuLi}$ (1.6 М в гексане, 7 мл, 11.1 ммоль).

Через 30 мин добавили аллилбромид (1 мл, 11.1 ммоль), нагрели реакц. смесь до комнатной температуры, перемешивали еще 90 мин и выливали в холодную воду (150 мл). Продукты экстрагировали эфиром (3x150 мл), орг. слои сушили Na_2SO_4 , Растворитель удалили в вакууме и выделили масло коричневого цвета. Продукт очищали на SiO_2 с помощью колоночной хроматографии (гексан:э.а. 3:1). Выход 1.4 г (68%). ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 1.27 (с, 3H, CCH $_3$), 1.33 (с, 9H, CMe $_3$), 2.11 (дд, 1H, CH_2CH), 2.68 (с, 3H, CH $_3\text{N}$), 3.67 (дд, 1H, CH_2CH), 3.79 (м, 2H, H-Cp), 4.59 (м, 1H, H-Cp), 4.64 (м, 1H, H-Cp), 5.03 (д, 1H, $\text{CH}_2=$), 5.07 (д, 1H, $\text{CH}_2=$), 5.68 (ддд, 1H, $=\text{CH}$). ИК (бензол, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2014, 1933, $\nu(\text{C=O})$ 1697. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 328; 1305.

N-Вос-N-аллил-1-цимантренилэтиламин (4). К раствору N-Вос-1-цимантренилэтиламина⁴ (1.0 г, 2.9 ммоль) в ДМФА (20 мл) при 0 °С в атмосфере аргона при перемешивании добавляли 60% суспензию NaH (0.4 г, 8.7 ммоль) и смесь выдерживали при 0 °С в течение 30 мин. Затем добавили по каплям аллилбромид (2.0 мл, 23 ммоль), довели до комнатной температуры и перемешивали 1 час. Смесь вылили в 50 мл ледяной воды, продукты экстрагировали CH_2Cl_2 (3x75 мл), высушивали MgSO_4 , растворитель удалили в вакууме и выделили **4** (желтое масло) с помощью колоночной хроматографии (гексан:э.а. 4:1). Выход 0.6 г (55%). Спектр ^1H ЯМР (бензол- d_6 , 340 К): 1.14 (д, 3H, CHCH $_3$), 1.41 (с, 9H, C(CH $_3$)), 3.49 (дд, 1H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 3.63 (уш.д, 1H, $\text{CH}_2\text{CH=}$), 3.91 (м, 1H, $\beta\text{H-Cp}$), 4.06 (м, 1H, $\beta'\text{H-Cp}$), 4.32 (м, 1H, $\alpha\text{H-Cp}$), 4.54 (м, 1H, $\alpha'\text{H-Cp}$), 4.89 (дм, 1H, $=\text{CH}_2$), 4.94 (дм, 1H, $=\text{CH}_2$), 4.97 (м, 1H, CHCH $_3$), 5.65 (м, 1H, CH=). ИК (гексан, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2026, 1935, $\nu(\text{C=O})$ 1700. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 328; 793.

N-ацетил-N-аллил-1-цимантренилэтиламин (5). А. Раствор 1-цимантренилэтиламина (**24**)⁴ (2 г, 8.1 ммоль) в CH_2Cl_2 (50 мл) охладили до -20 °С под аргоном и последовательно добавляли Et_3N (2.3 мл, 16.3 ммоль) и ацетилхлорида (0.9 мл, 12.2 ммоль). Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры, перемешивали дополнительно 2 ч., далее добавляли по каплям насыщ. раствор NH_4Cl и перемешивали 20 мин. Затем отделили орг. слой, который промыли 20% H_3PO_4 и водным раствором NaHCO_3 , сушили над MgSO_4 и растворитель удалили в вакууме. Остаток кристаллизовали из гексана. Выход N-ацетил-1-цимантренилэтиламина (**25**) 1.9 г (83%). Т. пл. 91-92 °С. ^1H ЯМР-спектр (бензол- d_6): 0.96 (д, 3H, CHCH $_3$), 1.65 (с, 3H, COCH $_3$), 3.92 (м, 2H, $\beta\text{H-Cp}$), 4.31 (м, 1H, $\alpha\text{H-Cp}$), 4.41 (м, 1H, $\alpha'\text{H-Cp}$), 4.90 (уш. с, 1H, CHCH $_3$), 4.90 (уш. с, 1H, NH). ИК (бензол, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2021, 1936, $\nu(\text{C=O})$ 1685. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 331; 1309.

В. Синтез **5** проведен аналогично **4**, исходя из **25** (0.5 г, 1.7 ммоль) в ДМФА (20 мл) с использованием 60% суспензии NaH (0.3 г, 5.2 ммоль) и аллилбромида (1.2 мл, 14 ммоль). Продукт очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 (гексан:э.а. 4:1). Выход 0.3 г (53%). Т. пл. 42-43 °С. ^1H ЯМР-спектр

(бензол- d_6): смесь двух ротомеров с соотношением 1:5; основной конформер: 0.98 (д, 3H, $\underline{CHCH_3}$), 1.73 (с, 3H, $\underline{CH_3}$), 3.13 (м, 2H, $\underline{CH_2CH=}$), 3.75 (с, 1H, β H-Cp), 3.90 (с, 1H, β' H-Cp), 4.16 (с, 1H, α H-Cp), 4.46 (м, 1H, α' H-Cp), 4.69 (д, 1H, $=CH_2$), 4.75 (д, 1H, $=CH_2$), 5.17 (ддт, 1H, $CH=$), 5.52 (кв, 1H, $\underline{CHCH_3}$). ИК (гексан, cm^{-1}): $\nu(CO)$ 2027, 1941, $\nu(C=O)$ 1667. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 329; 1208.

N-Вос-N-аллил-1-цимантренилметиламин (6). Получен по методике аллилирования соединения **25** из N-Вос-1-цимантренилметиламина⁴ (1.0 г, 3.0 ммоль), 60% суспензии NaH (0.4 г, 8.7 ммоль) и аллилбромида (2.1 мл, 23 ммоль). Выход 0.8 г (72%, масло). Спектр 1H ЯМР (бензол- d_6 , 330 K): 1.40 (с, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.69 (м, 2H, $CH_2CH=$), 3.76 (с, 2H, $CrCH_2$), 3.95 (м, 2H, Cp), 3.98 (м, 2H, Cp), 4.92 (дт, 1H, $=CH_2$), 4.94 (дт, 1H, $=CH_2$), 5.55 (ддт, 1H, $CH=$). ИК (benzene, cm^{-1}): $\nu(CO)$ 2021, 1935, $\nu(C=O)$ 1700. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 329; 1037.

N-ацетил-N-аллил-1-цимантренилметан (7). А. N-ацетил-1-цимантренилметиламин (**26**) получен по методике синтеза амида **25**, исходя из цимантренилметиламина⁴ (3 г, 13 ммоль). Выход 2.8 г (80%). Т. пл. 93-94 °С (гексан-э.а.). Спектр 1H ЯМР (ацетон- d_6): 1.90 (с, 3H, $\underline{CH_3}$), 4.01 (д, 2H, CH_2N), 4.84 (м, 2H, Cp), 5.01 (м, 2H, Cp), 7.63 (уш.т, 1H, NH). В. Аллилирования амида **26** (1.4 г, 5.0 ммоль) проведено аналогично синтезу **5** с использованием 60% суспензии NaH (0.4 г, 15.0 ммоль) и аллилбромида (3.8 мл, 45 ммоль). Выход **7** 0.7 г (47%). Т. пл. 56-57 °С (гексан). Спектр 1H ЯМР (бензол- d_6): смесь двух конформеров с соотношением 1:6; основной конформер: 1.69 (с, 3H, $\underline{CH_3}$), 3.30 (дд, 2H, $CH_2CH=$), 3.81 (с, 2H, CH_2N), 3.87 (м, 2H, Cp), 4.42 (м, 2H, Cp), 4.76 (дкв, 1H, $CH_2=$), 4.84 (дкв, 1H, $CH_2=$), 5.21 (ддт, 1H, $CH=$). ИК (benzene, cm^{-1}): $\nu(CO)$

2021, 1936, $\nu(C=O)$ 1659. УФ (бензол, λ [нм]; ϵ [л/моль·см]): 329; 1110.

Общая методика облучения для спектрального исследования внутримолекулярных дикарбонильных комплексов. Растворы трикарбонильных соединений **1-7** в требуемом насыщенном аргоне растворителе помещали в ИК или УФ кюветы и облучали УФ светом с последующей регистрацией спектров. Для регистрации ЯМР спектров растворы в бензоле фильтровали в ЯМР ампулы, барбатировали аргонem и облучали УФ лампой.

Общая методика получения дикарбонильных хелатов. Раствор трикарбонильного соединения в ТГФ (250 мл) облучали 30-40 мин УФ лампой под аргонem фотореакторе при 7-10 °С. Реакцию контролировали с помощью ТСХ и ИК-спектроскопии. Растворитель удаляли в вакууме при низкой температуре, остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на SiO_2 (гексан) и кристаллизации из гексана.

Работа поддержана грантом НШ-3756.2010.3 и ГК 14.740.11.0367.

Библиографический список

- 1 Munetaka Akita // *Organometallics*. **2011**. 30. 43.
- 2 Vos J. G., Pryce M. T. *Coordination Chemistry Reviews*. **2010**. Vol. 254. P. 2519.
- 3 Nakai H., Isobe K. *Coordination Chemistry Reviews*. **2010**. Vol. 254. P. 2652.
- 4 Telegina L.N., Ezernitskaya M.G., Godovikov I.A., Babievskii K.K., Lokshin B.V., Strelkova T.V., Borisov Yu.A., Loim N.M.. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**. Vol. 24. P. 3636.